

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 juillet 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/055046 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/42,
7/48

(FR). LORANT, Raluca [FR/FR]; 35, rue des Eglantiers,
F-94320 Thiais (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/00046

(74) Mandataire : L'OREAL/D.P.I.; Emmanuelle Renard, 6,
rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international : 8 janvier 2002 (08.01.2002)

(81) États désignés (*national*) : JP, US.

(25) Langue de dépôt : français

(84) États désignés (*régional*) : brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/00484 15 janvier 2001 (15.01.2001) FR

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : LENNON,
Paula [IE/FR]; 53, cours de la Liberté, F-69003 Lyon

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION CONTAINING MINERAL FILTERS

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE CONTENANT DES FILTRES MINÉRAUX

(57) Abstract: The invention relates to an emulsion-type composition comprising at least one mineral oxide and at least one poly-olefin-derived oligomer or polymer. The oligomer or polymer used is preferably a polyolefin with succinic termination, optionally esterified or amidated, or a salt of one such polyolefin, and in particular polyisobutylene with esterified or amidated succinic termination. The mineral oxide can be coated or not, and is preferably titanium oxide or zinc oxide. The inventive composition can take the form of an oil-in-water emulsion which, even if very fluid, has excellent stability over time. The invention also relates to uses for said composition, particularly in the cosmetic field, and specifically for skin, lip and hair care and/or sun protection.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à une composition sous forme d'émulsion, comprenant au moins un oxyde minéral et au moins un oligomère ou polymère dérivé de polyoléfine. L'oligomère ou le polymère utilisé est de préférence une polyoléfine à terminaison succinique éventuellement estérifiée ou amidifiée, ou un sel d'une telle polyoléfine, et en particulier du polyisobutylène à terminaison succinique estérifiée ou amidifiée. L'oxyde minéral peut être enrobé ou non. Il s'agit de préférence de l'oxyde de titane ou de l'oxyde de zinc. La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile qui, même très fluide, présente une excellente stabilité dans le temps. L'invention se rapporte aussi aux utilisations de ladite composition, notamment dans le domaine cosmétique, en particulier pour le soin et/ou la protection solaire de la peau, des lèvres et des cheveux.

WO 02/055046 A1

Composition cosmétique contenant des filtres minéraux

5 La présente invention se rapporte à une composition sous forme d'émulsion comprenant un oxyde minéral et un oligomère ou un polymère dérivé de polyoléfine, notamment sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile, et à l'utilisation de ladite composition, notamment dans le domaine cosmétique, en particulier pour le soin et/ou la protection solaire de la peau, des lèvres et des cheveux.

10 Dans le domaine cosmétique, il est courant d'utiliser des filtres chimiques pour obtenir des produits de protection solaire. Ces filtres chimiques peuvent être introduits assez facilement dans les émulsions par dispersion dans la phase huileuse ou aqueuse de l'émulsion, selon leur caractère lipophile ou hydrophile.

15 Pour obtenir des forts indices de protection, il est nécessaire d'augmenter le taux de filtres chimiques. Toutefois, pour des raisons de tolérance, on cherche à éviter d'utiliser un taux trop important de filtres chimiques et on préfère introduire à côté ou à la place des filtres chimiques, des filtres physiques minéraux, en particulier des oxydes métalliques comme par exemple le dioxyde de titane et l'oxyde de
20 zinc qui confèrent d'excellentes propriétés protectrices contre les U.V. et une très bonne tolérance cutanée.

Toutefois, l'introduction de ces oxydes métalliques pose des problèmes d'agrément cosmétique. En effet, les produits de protection solaire les contenant
25 se présentent souvent sous forme d'émulsions plus ou moins épaisses, difficiles à appliquer et à étaler, lourdes et poisseuses. En outre, avec certains filtres minéraux comme le dioxyde de titane, à ces défauts s'ajoute un effet de blanchissement lors de l'étalement sur la peau.

30 Par ailleurs, on cherche à obtenir des émulsions de protection solaire qui présentent une texture fluide car la texture fluide les rend plus pratiques, plus faciles à appliquer et plus agréables à utiliser. Toutefois, les émulsions fluides sont aussi plus difficiles à réaliser avec des filtres minéraux car les oxydes métalliques présentent l'inconvénient de provoquer la déstabilisation des
35 émulsions dans lesquelles on veut les introduire, et notamment quand il s'agit d'émulsions très fluides. Et cette difficulté d'introduction d'oxydes métalliques est encore plus grande lorsque le taux d'oxydes dépasse 1% de la composition finale.

40 Les phénomènes d'instabilité se traduisent en particulier par l'agglomération des particules solides, le crémage et la sédimentation des émulsions, un aspect hétérogène des émulsions, et une évolution de la texture dans le temps, cette évolution se traduisant par un épaississement de la texture qui devient, en outre, granuleuse et hétérogène.

45 Le but de la présente invention est de surmonter ces inconvénients et de proposer une composition permettant d'obtenir des émulsions stables même si elles sont très fluides, présentant de forts indices de protection grâce à la présence de filtres minéraux et ayant également un grand agrément cosmétique.

La demanderesse a trouvé de manière surprenante que l'utilisation d'un oligomère ou polymère dérivé de polyoléfine, comportant au moins une partie polaire, permettait d'atteindre ce but et notamment d'obtenir une émulsion contenant des oxydes métalliques, ayant de bonnes propriétés cosmétiques (toucher léger, frais et riche à la fois) et une bonne stabilité dans le temps, même si l'émulsion est très fluide et même si elle contient une proportion importante d'oxydes métalliques.

Aussi, la présente invention a pour objet une composition sous forme d'émulsion, contenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins une phase aqueuse, au moins une phase huileuse, au moins un oxyde métallique et au moins un oligomère ou un polymère dérivé de polyoléfine, comportant au moins une partie polaire.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation d'au moins un oligomère ou un polymère dérivé de polyoléfine, comportant au moins une partie polaire, pour stabiliser une émulsion contenant au moins un oxyde métallique.

On entend dans la présente demande par « milieu physiologiquement acceptable » un milieu compatible avec la peau y compris le cuir chevelu, les muqueuses, les yeux et/ou les cheveux.

On entend dans la présente demande « composition sous forme d'émulsion » aussi bien les émulsions huile-dans-eau (H/E) comportant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse que les émulsions eau-dans-huile (E/H) comportant une phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse et les émulsions multiples et par exemple les émulsions triples (E/H/E ou H/E/H). Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la composition est une émulsion E/H.

Les compositions obtenues selon l'invention présentent l'avantage de s'étaler facilement et d'être absorbées rapidement et complètement dans la peau. En outre, quand elles contiennent du dioxyde de titane, elles présentent l'avantage de ne pas donner d'effet blanchissant lors de l'application sur la peau.

Par ailleurs, les compositions selon l'invention peuvent contenir un pourcentage important de filtres physiques et donc donner un SPF (facteur de protection solaire) élevé tout en étant parfaitement stables et agréables à utiliser.

Les oligomères et polymères utilisables dans l'invention sont connus dans d'autres domaines. Ainsi, ils sont décrits par exemple dans les documents US-A-5,129,972 et US-A-4,919,179, comme stabilisants d'émulsions explosives.

Par ailleurs, ces composés sont connus comme stabilisants de compositions fertilisantes (voir les documents US-A-5,518,517 et US-A-5,858,055) en vue d'obtenir un relargage contrôlé des substances fertilisantes.

Toutefois, aucun document ne décrit de compositions pour application topique contenant de tels oligomères ou polymères et des oxydes métalliques.

L'utilisation d'oligomères ou de polymères dérivés de polyoléfines comme émulsionnants dans la composition de l'invention contenant des oxydes métalliques permet d'obtenir des émulsions stables même si elles sont très fluides et ont donc une faible viscosité.

5

Les oligomères et polymères utilisés dans la composition de l'invention sont constitués d'une partie apolaire polyoléfinique et d'au moins une partie polaire. Ils peuvent présenter une structure de type bloc ou peigne.

10

La partie apolaire polyoléfinique comprend au moins 40 atomes de carbone et de préférence de 60 à 700 atomes de carbone. Cette partie apolaire peut être choisie parmi les polyoléfines telles que les oligomères, les polymères et/ou les copolymères d'éthylène, d'éthylène, de propylène, de 1-butène, d'isobutène, de 1-pentène, de 2-méthyl-1-butène, de 3-méthyl-1-butène, de 1-héxène, de 1-heptène, de 1-octène, de 1-décène, de 1-undécène, de 1-dodécène, de 1-tridécène, de 1-tetradécène, de 1-pentadécène, de 1-hexadécène, de 1-heptadécène et de 1-octadécène. Ces polyoléfines sont hydrogénées ou non.

15

Par ailleurs, les oligomères ou polymères dérivés de polyoléfine utilisés dans la composition de l'invention comportent au moins une partie polaire. Cette partie polaire confère aux dérivés de polyoléfines des propriétés amphiphiles. Ainsi, ces oligomères ou polymères abaissent la tension interfaciale (eau / huile) d'au moins 10 mN/m quand ils sont présents à une concentration de 0,01% en poids par rapport au poids total de la phase huileuse. Par exemple, la polyoléfine à terminaison succinique commercialisée sous la dénomination Lubrizol 2724 par la société Lubrizol, à une concentration de 0,01% en poids par rapport au poids total de la phase huileuse, abaisse la tension interfaciale de 15 mN/m à l'interface d'une phase aqueuse constituée d'une solution aqueuse à 1% de MgSO₄, et d'une phase huileuse comportant un mélange d'huiles (isohexadécane / polyisobutène hydrogéné/silicone volatile dans un rapport 8/6/4).

20

25

30

La partie polaire des oligomères ou polymères de l'invention peut être anionique, cationique, non ionique, zwitterionique ou amphotère. Elle est par exemple constituée de polyalkylène glycols ou de polyalkylène imines, ou encore d'acides ou de diacides carboxyliques, de leurs anhydrides ou de leurs dérivés, et leurs mélanges. Les oligomères ou polymères à partie polaire acide carboxylique peuvent être par exemple issus de la réaction entre une polyoléfine et au moins un acide ou anhydride carboxylique choisi dans le groupe comprenant l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique, l'acide aconitique. De préférence, la partie polaire est constituée par l'acide ou l'anhydride succinique, leurs dérivés esters ou amides, les sels d'ions alcalins, alcalino-terreux ou organiques correspondants, ou bien encore par du polyoxyéthylène.

35

40

45

Les oligomères ou polymères dérivés de polyoxyéthylène peuvent être par exemple choisis parmi les polymères diblocs polyisoprène-polyoxyéthylène, les polymères poly(éthylène-co-propylène)-polyoxyéthylène et leurs mélanges. Ces polymères sont décrits dans la publication de Allgaier, Poppe, Willner, Richter (Macromolecules, 1997, vol. 30, p.1582-1586).

50

Les oligomères ou polymères dérivés d'acide ou d'anhydride succinique peuvent être choisis notamment parmi les dérivés polyoléfines d'acide ou d'anhydride succinique décrits dans les brevets US-A-4,234,435, US-A-4,708,753, US-A-5,129,972, US-A-4,931,110, GB-A-2,156,799 et US-A-4,919,179 incorporés ici pour référence. La partie polyoléfine peut être constituée par exemple de polyisobutylène, hydrogéné ou non, de poids moléculaire allant de 400 à 5000. Dans le polyisobutylène à terminaison succinique ainsi obtenu, la partie succinique peut être estérifiée, amidifiée ou sous forme de sel, c'est-à-dire qu'elle peut être modifiée par des alcools, des amines, des alcanolamines ou des polyols, ou encore se trouver sous forme de sels de métal alcalin ou alcalino-terreux, d'ammonium ou encore de base organique comme les sels de diéthanamine et de triéthanamine. Les polyoléfines à terminaison succinique estérifiée ou amidifiée sont des produits de réaction de (a) une polyoléfine à terminaison succinique, et de (b) une amine ou un alcool, pour former une amide ou un ester. Le terme « amine » utilisé ici comprend tous types d'amines dont les alcanolamines. Il peut s'agir par exemple de mono-amines primaires, secondaires ou tertiaires, ces amines pouvant être aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, hétérocycliques, saturées ou insaturées. Par ailleurs, les alcools peuvent être des mono- ou poly-alcools. Les mono-alcools comprennent les alcools aliphatiques primaires, secondaires ou tertiaires, et les phénols. Les poly-alcools peuvent être par exemple choisis parmi les poly-alcools aliphatique, cycloaliphatiques, aromatiques et hétérocycliques. Les polyoléfines à terminaison succinique modifiée (estérifiée ou amidifiée) et leur procédé de préparation sont décrits en particulier dans le document US-A-4,708,753 qui est incorporé ici pour référence.

Comme polyoléfines à terminaison succinique, on peut citer notamment les polyisobutylènes à terminaison succinique estérifiée et leurs sels, notamment les sels de diéthanamine, tels que les produits commercialisés sous les dénominations Lubrizol 2724, Lubrizol 2722 et Lubrizol 5603 par la société Lubrizol.

Un autre exemple de tensioactif polymérique utilisable dans l'invention est le produit de la réaction de l'anhydride maléique avec le polyisobutylène, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Glissopal SA par la société BASF.

La quantité d'oligomère(s) ou de polymère(s) dans la composition de l'invention peut aller par exemple de 0,1 à 20 % en poids de matière active, de préférence de 0,2 à 10 % en poids et mieux de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition. On peut utiliser un ou plusieurs oligomères ou polymères dérivés de polyoléfines.

Les oxydes métalliques utilisables dans le cadre de la présente invention sont tous ceux déjà connus en soi pour leur activité photoprotectrice. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi les oxydes de titane (dioxyde de titane amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de zinc, de fer, de zirconium, de cérium ou leurs mélanges.

Ces oxydes métalliques peuvent être sous forme de particules ayant une taille micrométrique ou nanométrique (nano-pigments). Sous forme de nano-pigments,

les tailles moyennes des particules vont par exemple de 5 à 100 nm. On utilise de préférence dans la composition de l'invention des nano-pigments.

5 Par ailleurs, les oxydes métalliques peuvent être enrobés ou non. En particulier, les oxydes métalliques peuvent comporter un enrobage hydrophobe. On entend ici par « enrobage hydrophobe » un enrobage n'ayant pas d'affinité avec l'eau et ne se laissant pas mouillé par l'eau. Cet enrobage est obtenu par un ou plusieurs traitements de surface de l'oxyde métallique par un ou plusieurs composés hydrophobes.

10 Les oxydes métalliques enrobés et notamment à enrobage hydrophobe, utilisés selon l'invention peuvent par exemple avoir subi un ou plusieurs traitements avec un ou plusieurs composés choisis parmi l'alumine, la silice, les dérivés de l'aluminium (par exemple stéarate et laurate), les composés du silicium (par
15 exemple silicones, polydiméthylsiloxanes, alcoxysilanes, siloxy-silicates), les composés du sodium, les oxydes de fer, les esters de fer (par exemple stéarate), les acides gras, les alcools gras et leurs dérivés (tels que l'acide stéarique, l'acide hydroxystéarique, l'alcool stéarylique, l'alcool hydroxystéarylique, l'acide laurique et leurs dérivés), la lécithine, les cires (par exemple la cire de carnauba), les
20 polymères (méth)acryliques (par exemple les polyméthylmethacrylates), les composés fluorés (par exemple les composés perfluoroalkyle et les perfluoroalkyle éthers). Les oxydes peuvent aussi être traités par un mélange de ces composés ou ils peuvent comprendre plusieurs de ces enrobages successifs.

25 De manière préférée, les oxydes métalliques utilisés dans la composition de l'invention sont choisis parmi les oxydes de titane de préférence enrobés, les oxydes de zinc de préférence enrobés, et leurs mélanges.

30 Les oxydes de titane non enrobés peuvent par exemple être ceux vendus par la société Tayca sous les dénominations commerciales Microtitanium Dioxide MT 500 B ou Microtitanium Dioxide MT 600 B ; ceux vendus par la société Tioxide sous la dénomination commerciale Selected Tioxide A-HRC ou ceux vendus par la société Rhodia Chimie sous la dénomination commerciale Mirasun TW60 (dispersion à 40% dans l'eau).

35 Les oxydes métalliques à enrobage hydrophobe susceptibles d'être utilisés dans la composition de l'invention peuvent être choisis notamment parmi les oxydes et nano-oxydes de titane traités par :

- 40 - l'alumine et l'acide stéarique, comme le produit commercialisé sous la dénomination UV-Titan M160 par la société Kemira, et le produit commercialisé sous la dénomination ST-430C par la société Inanata ;
- les polydiméthylsiloxanes (PDMS), comme les produits commercialisés sous la dénomination Eusolex T-2000 par la société Merck, sous la dénomination UV Titan X170 par la société Eckart, sous la dénomination Si-UFTR-Z par la société
45 Myoshi ;
- les alcoxysilanes, comme le produit commercialisé sous la dénomination Covascreen T1 par la société Wackherr ;
- les composés perfluoroalkyle, comme le produit commercialisé sous la dénomination PF-7 TiO₂ MT-600B par la société Daito,

- les perfluoroalkyl éthers, comme le produit commercialisé sous la dénomination TiO₂ VF-25-3A par la société Toshiki ;
- les siloxy-silicates, par exemple comme le produit commercialisé sous la dénomination TSS-1 par la société ISK ;
- 5 - les polyméthylméthacrylates, comme par exemple le produit commercialisé sous la dénomination PW COVASIL S par la société Wackherr ;
- la lécithine, comme le produit commercialisé sous la dénomination DUOTERC CW 5-25 par la société Sachtleben ;
- 10 - la cire de carnauba, comme le produit commercialisé sous la dénomination UVT-PT 951101 par la société Kemira ;
- la silice et l'alumine, comme les produits commercialisés sous les dénominations Microtitanium Dioxide MT 500 SA et Microtitanium Dioxide MT 100 SA par la société Tayca, et Tioveil Fin, Tioveil OP, Tioveil MOTG et Tioveil IPM par la société Uniqema ;
- 15 - l'alumine et le stéarate d'aluminium, comme le produit commercialisé sous la dénomination Microtitanium Dioxide MT 100 T par la société Tayca ;
- l'alumine et le laurate d'aluminium, comme le produit commercialisé sous la dénomination Microtitanium Dioxide MT 100 S par la société Tayca ;
- des oxydes de fer et le stéarate de fer, comme le produit commercialisé sous la dénomination Microtitanium Dioxide MT 100 F par la société Tayca ;
- 20 - la silice, l'alumine et la silicone, comme les produits commercialisés sous les dénominations Microtitanium Dioxide MT 100 SAS, Microtitanium Dioxide MT 600 SAS et Microtitanium Dioxide MT 500 SAS par la société Tayca ;
- l'octyltriméthoxysilane, comme le produit commercialisé sous la dénomination T-805 par la société Degussa ;
- 25 - l'alumine et la glycérine, comme le produit commercialisé sous la dénomination UVT-M212 par la société Kemira ;
- l'alumine et la silicone, comme le produit commercialisé sous la dénomination UVT-M262 par de la société Kemira.

30 Ces oxydes et nano-oxydes de titane enrobés hydrophobes peuvent se présenter sous forme de charge solide ou sous forme de dispersion dans un milieu huileux. Comme dispersions d'oxyde de titane enrobé, on peut citer par exemple les produits indiqués ci-dessus, commercialisés par la société Uniqema sous les

35 dénominations TIOVEIL FIN (nano-oxyde de titane dispersé dans benzoate d'alcool C12-C15 avec, comme dispersant, un polycondensat d'acide hydrostéarique) et TIOVEIL MOTG (nano-oxyde de titane dispersé dans huile minérale/triglycérides avec, comme dispersant, un polycondensat d'acide hydroxystéarique) ; le produit commercialisé sous la dénomination

40 COVASCREEN TI par la société Wackherr (dispersion huileuse de TiO₂ enrobé par du triméthoxy-octylsilane à 60 %) ; le produit commercialisé sous la dénomination DAITOPERSION TI-30 par la société Daito (dispersion de nano-oxyde de titane enrobé par du polyméthylhydrogènesiloxane dans cyclométhicone et diméthicone copolyol) ; le produit commercialisé sous la

45 dénomination TIOSPERSE ULTRA par la société Collaborative Laboratories (nano-oxyde de titane enrobé par acide stéarique/alumine, dispersé dans du benzoate d'hydroxystéarate d'éthyl-2-hexyle) ; le produit commercialisé sous la dénomination MIBRID DISPERSION SAS4 5050 par la société Myoshi (nano-oxyde de titane enrobé par alumine/acide stéarique puis par

50 polydiméthylsiloxane, dispersé dans cyclopentasiloxane) ; le produit

commercialisé sous la dénomination SPD-T1 par la société Shin-Etsu (nano-oxyde de titane enrobé par un polymère acrylique greffé silicone et dispersé dans le cyclopentadiméthylsiloxane).

5 Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, on utilise dans la composition de l'invention les oxydes de titane suivants : SI-UFTR-Z, TIOVEIL MOTG, UV-TITAN M160, EUSOLEX T-2000, PF-7 TIO2 MT-600B, PW COVASIL S, TSS-1, COVASCREEEN TI, DAITOPERSION TI-30, TIOSPERSE ULTRA, UV-TITAN X 170, MIBRID DISPERSION SAS4 5050, SPD-T1, TIOVEIL FIN, et plus
10 préférentiellement les produits UV-TITAN X 170, TIOSPERSE ULTRA, PW COVASIL S, MIBRID DISPERSION SAS4 5050, SPD-T1.

Comme oxydes de zinc utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

15 - les nano-oxydes de zinc non enrobés, tels que ceux commercialisés sous la dénomination Z-cote par la société Sunsmart ; ceux commercialisés sous la dénomination Nanox par la société Elementis ; ceux commercialisés sous la dénomination Nanogard WCD 2025 par la société Nanophase Technologies ;
- les nano-oxydes de zinc enrobés, comme par exemple ceux commercialisés sous la dénomination Oxide zinc CS-5 par la société Toshiba (ZnO enrobé par polyméthylhydrogenesiloxane) ; ceux commercialisés sous la dénomination
20 Nanogard Zinc Oxide FN par la société Nanophase Technologies (en dispersion à 40% dans le Finsolv TN, benzoate d'alcools en C12-C15) ; ceux commercialisés sous la dénomination DAITOPERSION ZN-30 et Zn-50 par la société Daito (dispersions dans cyclopolyméthylsiloxane / polydiméthylsiloxane oxyéthyléné, contenant 30% ou 50% de nano-oxydes de zinc enrobés par la silice
25 et le polyméthylhydrogènesiloxane) ; ceux commercialisés sous la dénomination NFD Ultrafine ZnO par la société Daikin (ZnO enrobé par phosphate de perfluoroalkyle et copolymère à base de perfluoroalkyléthyle en dispersion dans du cyclopentasiloxane) ; ceux commercialisés sous la dénomination SPD-Z1 par
30 la société Shin-Etsu (ZnO enrobé par polymère acrylique greffé silicone, dispersé dans cyclodiméthylsiloxane) ; ceux commercialisés sous la dénomination Escalol Z100 par la société ISP (ZnO traité alumine et dispersé dans le mélange methoxycinnamate d'ethylhexyle / copolymère PVP-hexadecene / methicone) ;
35 Pigment (ZnO enrobé silice et polyméthylsilsesquioxane) ; ceux commercialisés sous la dénomination Nanox Gel TN par la société Elementis (ZnO dispersé à 55% dans du benzoate d'alcools en C12-C15 avec polycondensat d'acide hydroxystéarique).

40 On peut utiliser aussi un mélange de ces différents oxydes métalliques enrobés ou non enrobés dans la composition de l'invention.

La quantité d'oxydes métalliques dans la composition de l'invention peut aller par exemple de 0,5 à 30 % en poids de matière active, de préférence de 2 à 20 % en
45 poids de matière active et mieux de 7 à 15 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

La composition de l'invention est destinée à une application topique et plus particulièrement à une application sur la peau, les cheveux et/ou les muqueuses.

Elle peut constituer notamment une composition cosmétique et/ou dermatologique.

5 La viscosité de la composition selon l'invention peut varier dans une large mesure selon le type de produit désiré et peut aller d'un lait très fluide à une crème compacte. Généralement, cette viscosité mesurée à la température ambiante (environ 25°C) avec un viscosimètre Mettler RM 180 (Rheomat) va de 60 à 3000 cP (centipoises) (60 à 3000 mPa.s) et de préférence de 80 à 2500 cP (80 à 2500 mPa.s).

10 Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la composition se présente sous forme d'une émulsion E/H, notamment sous forme d'une émulsion fluide, c'est-à-dire présentant une viscosité allant de 60 à 600 cP (60 à 600 mPa.s) et encore mieux de 80 et 250 cP (80 à 250 mPa.s), la viscosité étant mesurée au
15 viscosimètre Mettler RM 180 (Rheomat) avec un mobile M2, à 25°C et à une vitesse de 200 tours /min. Par exemple, la valeur de la viscosité mesurée au viscosimètre Mettler RM 180 (Rheomat) avec un mobile M2, à 25°C et à une vitesse de 200 tours /min, peut ainsi aller de 20 à 40 unités de déviation ce qui correspond à une viscosité allant de 100 à 250 cps (100 à 250 mPa.s). On obtient
20 ainsi une émulsion assez fluide, très agréable à utiliser car elle s'étale facilement et de façon homogène sans laisser de sensation de gras ou de film rêche ou collant.

La composition selon l'invention comprend une phase huileuse, qui peut être
25 constituée par tous les corps gras et notamment les huiles, classiquement utilisés dans le domaine cosmétique. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la composition comprend au moins une huile.

Parmi les huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par
30 exemple les huiles végétales telles que l'huile de noyaux d'abricot et l'huile de soja ; les huiles minérales comme l'huile de vaseline ; les huiles de synthèse comme l'isohexadécane et le cyclohexadécane ; les huiles de silicone volatiles ou non volatiles et les huiles fluorées. Comme huiles de silicone volatiles, on peut citer notamment les polydiméthylsiloxanes cycliques ou cyclométhicones qui
35 comportent d'environ 3 à 9 atomes de silicium et de préférence de 4 à 6 atomes de silicium, telles que le cyclohexadiméthylsiloxane (ou cyclohexaméthicone) et le cyclopentadiméthyl-siloxane (ou cyclopentaméthicone), et les polydiméthylsiloxanes linéaires volatiles comportant d'environ 3 à 9 atomes de silicium. Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la composition comprend au
40 moins une huile de silicone.

Les autres corps gras susceptibles d'être présents dans la phase huileuse peuvent être par exemple les acides gras, les alcools gras et les cires telles que la vaseline ou la cire d'abeille.

45 La quantité de phase huileuse dans la composition de l'invention peut aller par exemple de 5 à 80 % et de préférence de 40 à 70 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion. La phase aqueuse de l'émulsion peut représenter par exemple de 50 à 95 % et de préférence de 60 à 90 % en poids par rapport au
50 poids total de l'émulsion.

De façon connue, la composition de l'invention peut contenir également des adjuvants habituels dans le domaine cosmétique, tels que les actifs, les conservateurs, les antioxydants, les agents complexants, les solvants, les parfums, les charges, les filtres solaires, les bactéricides, les électrolytes (tels que sulfate de magnésium), les absorbeurs d'odeur, les matières colorantes et encore les vésicules lipidiques. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine considéré, et par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition. Ces adjuvants, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase huileuse, dans la phase aqueuse et/ou dans les vésicules lipidiques. Ces adjuvants ainsi que leurs concentrations doivent être tels qu'ils ne modifient pas la propriété recherchée pour la composition de l'invention.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la composition comprend au moins un filtre solaire. Comme filtres solaires, la composition de l'invention peut comprendre tous les filtres UVA et UVB utilisables dans le domaine cosmétique.

Comme filtres UVB, on peut citer par exemple :

(1) les dérivés de l'acide salicylique, en particulier le salicylate d'homomenthyle et le salicylate d'octyle ;

(2) les dérivés de l'acide cinnamique, en particulier le p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle, commercialisé par la société Givaudan sous la dénomination Parsol MCX ;

(3) les dérivés de β,β' -diphénylacrylate liquides, en particulier l' α -cyano- α,β' -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle ou octocrylène, commercialisé par la société BASF sous la dénomination UVINUL N539 ;

(4) les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ;

(5) le 4-méthyl benzylidène camphre commercialisé par la société Merck sous la dénomination EUSOLEX 6300 ;

(6) l'acide 2-phénylbenzimidazole 5-sulfonique commercialisé sous la dénomination EUSOLEX 232 par la société Merck ;

(7) les dérivés de 1,3,5-triazine, en particulier :

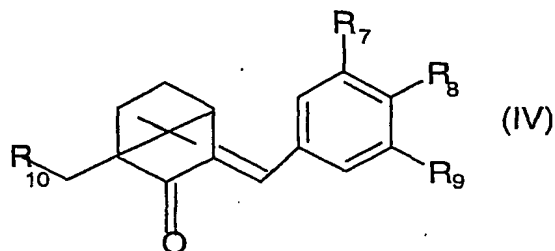
- la 2,4,6-tris[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine commercialisé par la société BASF sous la dénomination UVINUL T150, et
- le dioctyl butamido triazone commercialisé par la société Sigma 3V sous la dénomination UVASORB HEB ;

(8) les mélanges de ces filtres.

Comme filtres UVA, on peut citer par exemple :

(1) les dérivés de dibenzoylméthane, en particulier le 4-(ter.-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane commercialisé par la société Givaudan sous la dénomination PARSOL 1789 ;

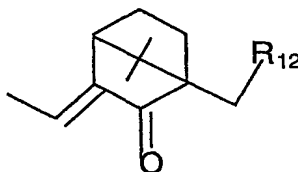
(2) les filtres actifs dans l'UV-A de formule (IV) suivante :



5 dans laquelle :

- R_7 et R_9 , identiques ou différents, désignent un hydrogène, un halogène, un radical OH, un radical alkyle, saturé ou non, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ; un radical alcoxy, saturé ou non, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ou un groupe HSO_3 ;
- R_{10} désigne un hydrogène ou HSO_3 ;

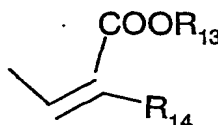
10 - R_8 désigne un groupe OH ; un groupe OR_{11} où R_{11} désigne un radical alkyle, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ; ou bien un groupe de structure suivante :



15

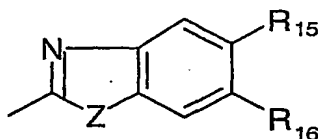
dans laquelle R_{12} désigne hydrogène ou HSO_3 ;

ou bien un groupe de formule suivante :



20

ou bien un groupe de formule suivante :



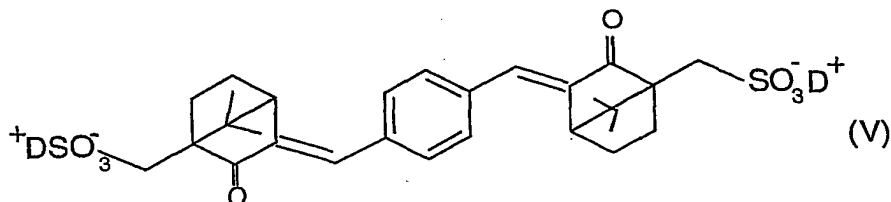
25

dans lesquelles :

- Z désigne un atome d'oxygène ou un radical $-NH-$;

30 - R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} , identiques ou différents, désignent un hydrogène, un halogène, un radical OH, un radical alkyle, saturé ou non, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ; un radical alcoxy, saturé ou non, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10} ou un groupe HSO_3 ,

On peut citer en particulier comme composé de formule (IV), l'acide benzène 1,4 [di(3-méthylidèncampho-10-sulfonique)] éventuellement sous forme partiellement ou totalement neutralisée qui répond à la formule (V) suivante :



5

dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou encore un radical $\text{NH}(\text{R}_{25})_3^+$ dans lequel les radicaux R_{25} , qui peuvent être identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₁-C₄ ou encore un groupement M^{n+}/n , M^{n+} désignant un cation métallique polyvalent dans lequel n est égal à 2 ou 3 ou 4, M^{n+} désignant de préférence un cation métallique choisi parmi Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} et Zr^{4+} , et en particulier l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-campho-sulfonique) commercialisé sous la dénomination MEXORYL SX par la société Chimex.

15

- (3) les dérivés de benzophénone, par exemple :
- la 2,4-dihydroxybenzophénone (benzophénone-1) ;
 - la 2,2',4,4'-tétra-hydroxybenzophénone (benzophénone-2) ;
 - la 2-hydroxy-4-méthoxy-benzophénone (benzophénone-3), commercialisé sous la dénomination UVINUL M40 par la société BASF ;
 - l'acide 2-hydroxy-4-méthoxy-benzophénone-5-sulfonique (benzophénone-4) ainsi que sa forme sulfonate (benzophénone-5), commercialisé par la société BASF sous la dénomination UVINUL MS40 ;
 - la 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxy-benzophénone (benzophénone-6) ;
 - la 5-chloro-2-hydroxybenzophénone (benzophénone-7) ;
 - la 2,2'-dihydroxy-4-méthoxy-benzophénone (benzophénone-8) ;
 - le sel disodique du diacide 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxy-benzophénone-5,5'-disulfonique (benzophénone-9) ;
 - la 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthyl-benzophénone (benzophénone-10) ;
 - la benzophénone-11 ;
 - la 2-hydroxy-4-(octyloxy)benzophénone (benzophénone-12).

30

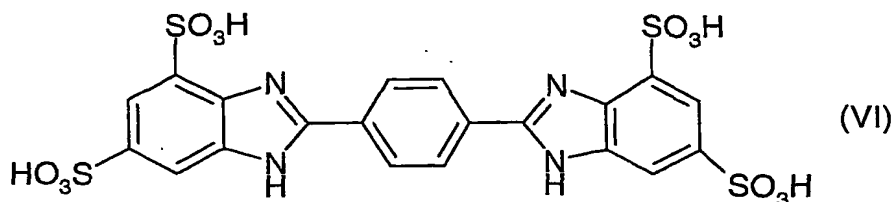
(4) les dérivés silanes ou les polyorganosiloxanes à groupement benzophénone ;

- (5) les anthranilates, en particulier l'anthranilate de menthyle commercialisé par la société Haarman & Reiner sous la dénomination NEO HELIOPAN MA ;

35

- (6) les composés comportant par molécule au moins deux groupes benzoazolyne ou au moins un groupe benzodiazolyne, en particulier l'acide 1,4-bis-benzimidazolyne-phenylène-3,3',5,5'-tétrasulfonique ainsi que ses sels de structure suivante (VI) :

40



commercialisés par la société Haarman & Reimer ;

- 5 (7) les dérivés siliciés de benzimidazolyl-benzazoles N-substitués ou de benzofuranyl-benzazoles, et en particulier :
- le 2-[1-[3-[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-1H-benzimidazol-2-yl]-benzoxazole ;
 - le 2-[1-[3-[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-1H-benzimidazol-2-yl]-benzothiazole ;
 - 10 - le 2-[1-(3-triméthylsilanyl-propyl)-1H-benzimidazol-2-yl]-benzoxazole ;
 - le 6-méthoxy-1,1'-bis-(3-triméthylsilanyl-propyl)-1H,1'H-[2,2']bibenzimidazolyl-benzoxazole ;
 - le 2-[1-(3-triméthylsilanyl-propyl)-1H-benzimidazol-2-yl]-benzothiazole ;
 - 15 qui sont décrits dans la demande de brevet EP-A-1 028 120 ;

- (8) les dérivés de triazine, et en particulier la 2,4-bis {[4-(2-éthyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine commercialisé par la société Ciba Geigy sous la dénomination TINOSORB S, et le 2,2'-méthylènebis-[6-(2H benzotriazol-2-yl)4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] commercialisé par la société Ciba Geigy sous la dénomination TINOSORB M ;
- 20

(9) leurs mélanges.

- 25 On peut aussi utiliser un mélange de plusieurs de ces filtres et un mélange de filtres UVB et de filtres UVA.

- La composition selon l'invention trouve son application dans un grand nombre de traitements, notamment cosmétiques, de la peau, des lèvres et des cheveux, y compris le cuir chevelu, notamment pour la protection et/ou le soin de la peau, des lèvres et/ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres.
- 30

- La composition selon l'invention peut par exemple être utilisée comme produit de soin et/ou de protection solaire pour le visage et/ou le corps sous forme de crèmes ou de laits.
- 35

- Aussi, l'invention a encore pour objet l'utilisation cosmétique de la composition telle que définie ci-dessus pour le soin et/ou de protection solaire de la peau, des lèvres et/ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres.
- 40

- L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement cosmétique pour protéger la peau, y compris le cuir chevelu, les cheveux, et/ou les lèvres contre le rayonnement solaire, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur la peau, les cheveux et/ou les lèvres, une composition telle que définie ci-dessus.
- 45

Les exemples ci-après d'émulsions selon l'invention sont donnés à titre d'illustration et sans caractère limitatif. Les quantités y sont données en % en poids, sauf mention contraire.

5

Exemple 1 : Emulsion E/H de SPF 30

Phase huileuse :

10

- Polyisobutylène à terminaison succinique esterifiée, sel de diéthyléthanamine (Lubrizol 5603)	3	%
- Cyclohexadiméthylsiloxane	20	%
- Isohexadécane	30	%
15 - Dioxyde de titane enrobé PDMS (UV Titan X170 de la société Kemira)	10	% (en M.A.)

Phase aqueuse

- Conservateurs	qs	%
20 - Mexoryl SX (filtre hydrosoluble)	3	%
- Eau déminéralisée	qsp 100	%

25

Mode opératoire : on homogénéise chacune des deux phases puis on les mélange sous agitation en dispersant de la phase aqueuse dans la phase huileuse.

30

On obtient un lait fluide très doux, ne blanchissant pas à l'application. Son aspect au microscope est fin et régulier et on observe une bonne dispersion des pigments.

35

Exemple 2 : Emulsion E/H de SPF 40

Phase huileuse

40 - Polyisobutylène à terminaison succinique esterifiée, sel de diéthyléthanamine (Lubrizol 5603)	3	%
- Cyclohexadiméthylsiloxane	30	%
- Isohexadécane	25	%
- Ethylhexylméthoxycinnamate	7	%
45 - Dioxyde de titane enrobé PDMS (UV Titan X170 de la société Kemira)	10	% (en M.A.)

Phase aqueuse

- Conservateur	qs	
50 - Mexoryl SX (filtre hydrosoluble)	3	%
- Eau	qsp 100	%

Mode opératoire : on homogénéise les deux phases puis on fait l'émulsion sous agitation par dispersion de la phase aqueuse dans la phase huileuse.

5 On obtient un lait fluide très doux, qui ne blanchit pas la peau lors de l'application. Son aspect au microscope est fin, régulier, on observe une bonne dispersion des pigments.

10 Cette émulsion reste stable après deux mois de conservation à 45°C. Elle peut être utilisée comme soin quotidien protecteur et comme crème solaire pour le visage et le corps.

Exemple 3 : Emulsion E/H de SPF 20

15

Phase huileuse

- Polyisobutylène à terminaison succinique esterifiée, sel de diéthyléthanamine (Lubrizol 5603)	3	%
- Cyclohexadiméthylsiloxane	10	%
20 - Isohexadécane	25	%
- Ethylhexylméthoxycinnamate	7	%

Phase aqueuse

- Conservateur	qs	
25 - Mexoryl SX (filtre hydrosoluble)	3	%
- Nano-oxyde de titane à 30 % dans l'eau (MIRASUN TIW 60 de la société Rhodia)	10	%
- Eau	qsp 100	%

30 Mode opératoire : on homogénéise les deux phases puis on fait l'émulsion sous agitation par dispersion de la phase aqueuse dans la phase huileuse.

On obtient un lait fluide très doux, qui présente l'avantage de ne pas blanchir lors de l'application sur la peau. Son aspect au microscope est fin, régulier, on observe une bonne dispersion des pigments.

35

Cette émulsion reste stable après deux mois de conservation à 45°C. Elle peut être utilisée comme soin quotidien protecteur et comme crème solaire pour le visage et le corps.

40

Exemple 4 : Emulsion E/H de SPF 20

Phase huileuse

45 - Polyisobutylène à terminaison succinique esterifiée, sel de diéthyléthanamine (Lubrizol 5603)	3	%
- Cyclohexadécane	5	%
- Huile minérale	10	%
- Méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle	7	%
50 - Benzophénone-3	2	%

- Oxyde de zinc enrobé par un polymère acrylique greffé silicone, dispersé dans cyclodiméthylsiloxane (SPD Z1 de Shin-Etsu)

25 %

5 *Phase aqueuse*

- Conservateur

qs

- Sulfate de magnésium

1

%

- Eau

qsp 100 %

- 10 Mode opératoire : on homogénéise les deux phases puis on fait l'émulsion sous agitation par dispersion de la phase aqueuse dans la phase huileuse.

On obtient un lait/crème souple et très doux, qui présente l'avantage de ne pas blanchir lors de l'application sur la peau. Son aspect au microscope est fin, régulier, on observe une bonne dispersion des pigments.

15

Cette émulsion reste stable après deux mois de conservation à 45°C. Elle peut être utilisée comme crème de jour.

REVENDICATIONS

1. Composition sous forme d'émulsion, contenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins une phase aqueuse, au moins une phase huileuse, au moins un oxyde métallique et au moins un oligomère ou un polymère dérivé de polyoléfine, comportant au moins une partie polaire.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oligomère ou le polymère dérivé de polyoléfine comporte une partie apolaire polyoléfinique comprenant au moins 40 atomes de carbone et de préférence de 60 à 700 atomes de carbone.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la partie apolaire polyoléfinique est choisie parmi les oligomères, les polymères et/ou les copolymères d'éthylène, de propylène, de 1-butène, d'isobutène, de 1-pentène, de 2-méthyl-1-butène, de 3-méthyl-1-butène, de 1-héxène, de 1-heptène, de 1-octène, de 1-décène, de 1-undécène, de 1-dodécène, de 1-tridécène, de 1-tetradécène, de 1-pentadécène, de 1-hexadécène, de 1-heptadécène et de 1-octadécène.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oligomère ou le polymère dérivé de polyoléfine abaisse la tension interfaciale d'au moins 10 mN/m quand ledit oligomère ou polymère est présent à une concentration de 0,01% en poids par rapport au poids de phase huileuse.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la partie polaire peut être anionique, cationique, non ionique, zwitterionique ou amphotère.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la partie polaire est constituée de polyalkylène glycols, de polyalkylène imines, d'acides ou de diacides carboxyliques, de leurs anhydrides ou dérivés, et leurs mélanges.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la partie polaire est choisie dans le groupe comprenant le polyoxyéthylène, l'acide ou l'anhydride succinique et leurs dérivés.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oligomère ou le polymère dérivé de polyoléfine est issu de la réaction entre un dérivé de polyoléfine et au moins un acide choisi dans le groupe comprenant l'acide maléique ; l'anhydride maléique ; l'acide fumarique ; l'acide itaconique ; l'acide citraconique ; l'acide mésaconique ; l'acide aconitique ; leurs dérivés et leurs mélanges.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oligomère ou polymère dérivé de polyoléfine est un polyisobutylène à terminaison succinique éventuellement modifiée.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oligomère ou polymère dérivé de polyoléfine est le produit de la réaction de l'anhydride maléique avec le polyisobutylène.
- 5 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité d'oligomère(s) ou polymère(s) dérivé(s) de polyoléfine va de 0,1 à 20 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.
- 10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oxyde métallique est choisi parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium ou leurs mélanges.
- 15 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oxyde métallique est sous forme de nano-pigment.
- 20 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oxyde métallique est un oxyde enrobé ayant subi un ou plusieurs traitements avec un ou plusieurs composés choisis parmi l'alumine, la silice, les dérivés de l'aluminium, les composés du silicium, les composés du sodium, les oxydes de fer, les esters de fer, les acides gras, les alcools gras et leurs dérivés, la lécithine, les cires, les polymères (méth)acryliques, les composés fluorés.
- 25 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité d'oxydes métalliques va de 0,5 à 30 % en poids de matière active et de préférence de 2 à 20 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.
- 30 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un filtre solaire.
- 35 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase huileuse représente de 5 à 80 % en poids par rapport au poids total de la composition.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une émulsion eau-dans-huile.
- 40 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue un produit de soin ou de protection solaire pour le visage et/ou le corps.
- 45 20. Utilisation cosmétique de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, pour le soin et/ou de protection solaire de la peau, des lèvres et/ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres.
21. Procédé de traitement cosmétique pour protéger la peau, les cheveux, et/ou les lèvres contre le rayonnement solaire, caractérisé en ce qu'il consiste à

appliquer sur la peau, les cheveux et/ou les lèvres, une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

- 5 22. Utilisation d'au moins un oligomère ou un polymère dérivé de polyoléfine, comportant au moins une partie polaire, pour stabiliser une émulsion contenant au moins un oxyde métallique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/00046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/42 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K C08K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 369 123 A (SELWITZ CHARLES M ET AL) 18 January 1983 (1983-01-18)	
A	US 2 283 214 A (KYRIDES LUCAS P) 19 May 1942 (1942-05-19)	
A	US 5 955 003 A (FONTAINE JACQUELINE ET AL) 21 September 1999 (1999-09-21)	
A	US 6 066 326 A (AFRIAT ISABELLE ET AL) 23 May 2000 (2000-05-23)	
A	US 5 744 126 A (HASEGAWA YUKIO ET AL) 28 April 1998 (1998-04-28)	
A	EP 0 748 624 A (OREAL) 18 December 1996 (1996-12-18)	
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2002

Date of mailing of the international search report

27/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 02/00046

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 034 779 A (OREAL) 13 September 2000 (2000-09-13)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/00046

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4369123	A	18-01-1983	NONE	
US 2283214	A	19-05-1942	NONE	
US 5955003	A	21-09-1999	FR 2758719 A1 AT 185968 T CA 2224950 A1 CN 1199608 A DE 69800031 D1 DE 69800031 T2 EP 0856309 A1 ES 2140987 T3 JP 3037251 B2 JP 10203919 A US 6159486 A	31-07-1998 15-11-1999 24-07-1998 25-11-1998 02-12-1999 20-07-2000 05-08-1998 01-03-2000 24-04-2000 04-08-1998 12-12-2000
US 6066326	A	23-05-2000	FR 2753901 A1 EP 0832644 A1	03-04-1998 01-04-1998
US 5744126	A	28-04-1998	JP 9048716 A	18-02-1997
EP 0748624	A	18-12-1996	FR 2735363 A1 AT 164757 T DE 69600220 D1 DE 69600220 T2 EP 0748624 A1 ES 2117894 T3 JP 9002929 A US 6174517 B1	20-12-1996 15-04-1998 14-05-1998 23-07-1998 18-12-1996 16-08-1998 07-01-1997 16-01-2001
EP 1034779	A	13-09-2000	FR 2789313 A1 AT 202471 T DE 69900170 D1 DE 69900170 T2 EP 1034779 A1 ES 2160431 T3 JP 2000229838 A US 6344204 B1	11-08-2000 15-07-2001 02-08-2001 11-10-2001 13-09-2000 01-11-2001 22-08-2000 05-02-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande internationale No

PCT/FR 02/00046

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/42 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K C08K C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 369 123 A (SELWITZ CHARLES M ET AL) 18 janvier 1983 (1983-01-18) ---	
A	US 2 283 214 A (KYRIDES LUCAS P) 19 mai 1942 (1942-05-19) ---	
A	US 5 955 003 A (FONTAINE JACQUELINE ET AL) 21 septembre 1999 (1999-09-21) ---	
A	US 6 066 326 A (AFRIAT ISABELLE ET AL) 23 mai 2000 (2000-05-23) ---	
A	US 5 744 126 A (HASEGAWA YUKIO ET AL) 28 avril 1998 (1998-04-28) ---	
A	EP 0 748 624 A (OREAL) 18 décembre 1996 (1996-12-18) ---	
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 mai 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/05/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stienon, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande internationale No

PCT/FR 02/00046

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 1 034 779 A (OREAL) 13 septembre 2000 (2000-09-13)</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

mande Internationale No

PCT/FR 02/00046

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4369123	A	18-01-1983	AUCUN	
US 2283214	A	19-05-1942	AUCUN	
US 5955003	A	21-09-1999	FR 2758719 A1	31-07-1998
			AT 185968 T	15-11-1999
			CA 2224950 A1	24-07-1998
			CN 1199608 A	25-11-1998
			DE 69800031 D1	02-12-1999
			DE 69800031 T2	20-07-2000
			EP 0856309 A1	05-08-1998
			ES 2140987 T3	01-03-2000
			JP 3037251 B2	24-04-2000
			JP 10203919 A	04-08-1998
			US 6159486 A	12-12-2000
US 6066326	A	23-05-2000	FR 2753901 A1	03-04-1998
			EP 0832644 A1	01-04-1998
US 5744126	A	28-04-1998	JP 9048716 A	18-02-1997
EP 0748624	A	18-12-1996	FR 2735363 A1	20-12-1996
			AT 164757 T	15-04-1998
			DE 69600220 D1	14-05-1998
			DE 69600220 T2	23-07-1998
			EP 0748624 A1	18-12-1996
			ES 2117894 T3	16-08-1998
			JP 9002929 A	07-01-1997
			US 6174517 B1	16-01-2001
EP 1034779	A	13-09-2000	FR 2789313 A1	11-08-2000
			AT 202471 T	15-07-2001
			DE 69900170 D1	02-08-2001
			DE 69900170 T2	11-10-2001
			EP 1034779 A1	13-09-2000
			ES 2160431 T3	01-11-2001
			JP 2000229838 A	22-08-2000
			US 6344204 B1	05-02-2002

THIS PAGE BLANK (USPTO)